

TIRE INNERLINER COMPOSITION

Publication number: JP5508435T

Publication date: 1993-11-25

Inventor:

Applicant:

Classification:






- international: **B29D30/06; B60C1/00; B60C5/14; C08K3/04; C08L23/00; C08L23/20; C08L23/28; C08L25/00; C08L25/16; B29K23/00; C08L21/00; B29D30/06; B60C1/00; B60C5/00; C08K3/00; C08L23/00; C08L25/00; C08L21/00; (IPC1-7): C08L23/20; B29D30/06; B60C5/14; C08K3/04; C08L23/20; C08L25/16**

- European: **B60C1/00F; C08L23/28B**

Application number: JP19910513459T 19910711

Priority number(s): US19900554747 19900718

Also published as:

 WO9201575 (A1)
 EP0539513 (A1)
 EP0539513 (A0)
 BR9106657 (A)
 EP0539513 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP5508435T

Abstract of corresponding document: **WO9201575**

A composition suitable for use in producing a tire innerliner is provided. The composition comprises a halogen-containing copolymer of a C4 to C7 isomonoolefin and a para-alkylstyrene; carbon black, and a plasticizer oil. A vulcanized tire comprising an innerliner made from the composition is also provided.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公表特許公報(A)

平5-508435

⑬ 公表 平成5年(1993)11月25日

⑭ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	
C 08 L 23/20	K D Z	7107-4 J	予備審査請求 有	部門(区分) 3(3)
B 29 D 30/06		7179-4 F		
B 60 C 5/14	A	8408-3 D※		

(全 17 頁)

⑮ 発明の名称 タイヤインナーライナー用組成物

⑯ 特 願 平3-513459

⑰ 翻訳文提出日 平5(1993)1月8日

⑱ 出 願 平3(1991)7月11日

⑲ 国際出願 PCT/US91/04896

⑳ 国際公開番号 WO92/01575

㉑ 国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ㉒ 1990年7月18日 ㉓ 米国(U S) ㉔ 554,747

㉕ 発 明 者 コステマル、バーナード・ジャベルギー国、ロデーエステー・ジュネス、アベニュー・ガスタブ
ン 1640、6

㉖ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07036、リンデン、イー
ツ・インク スト・リンデン・アベニュー 1900

㉗ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外2名

㉘ 指 定 国 A T(広域特許), B E(広域特許), B R, C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域
特許), F R(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N
L(広域特許), S E(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. タイヤインナーライナー用組成物にして、
(a) C₄~C₇イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマー、
(b) カーボンブラック、
(c) 可塑剤油、及び
(d) 加硫剤
を含んでなるタイヤインナーライナー用組成物。
2. 加硫された請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物。
3. 請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物において、さらに、カーボンブラック以外の充填剤、ゴム配合剤及びこれらの混合物からなる群から選択される成分を含んでなることを特徴とするタイヤインナーライナー用組成物。
4. 請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物において、当該タイヤインナーライナー用組成物全体の重量を基準として、上記コポリマーが約40~約70重量%の量で存在し、上記カーボンブラックが約20~約45重量%の量で存在し、上記可塑剤油が0より多く約25重量%以下の量で存在し、かつ上記加硫剤が約1~約6重量%の量で存在することを特徴とするタイヤインナーライナー用組成物。
5. 請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物において、上記コポリマーが約0.5~約20重量%のp-アル

キルスチレンを含有することを特徴とするタイヤインナーライナー用組成物。

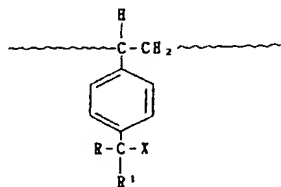
6. 請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物において、上記コポリマーが0より多く約7.5重量%以下のハロゲンを含有することを特徴とするタイヤインナーライナー用組成物。
7. 請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物において、上記ハロゲンが塩素、臭素及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とするタイヤインナーライナー用組成物。
8. 請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物において、上記ハロゲンが臭素からなり、その臭素が上記p-アルキルスチレンと化学的に結合していることを特徴とするタイヤインナーライナー用組成物。
9. 請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物において、上記イソモノオレフィンがイソブチレンであって、上記p-アルキルスチレンがp-メチルスチレンであることを特徴とするタイヤインナーライナー用組成物。
10. 請求項1記載のタイヤインナーライナー用組成物において、上記油可塑剤がパラフィン油であることを特徴とするタイヤインナーライナー用組成物。
11. 請求項3記載のタイヤインナーライナー用組成物において、上記成分が充填剤であって、その充填剤がクレー、シリカ、炭酸カルシウム、二酸化チタン及びこ

混合物でもよい。好ましくは、ハロゲンは臭素である。ハロゲンの大部分はp-アルキル基に化学的に結合している。換言すれば、上記ハロゲン含有コポリマーはp-ハロアルキル基を含んでなる。

本発明のタイヤインナーライナー用組成物の一成分として好適な上記ハロゲン含有コポリマーの製造に有用なイソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのコポリマーとしては、1989年5月26日出願の欧州特許出願第89305395.9号(1989年11月29日公開の公開第0344021号)に記載されているような炭素原子数4~7のイソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのコポリマーが挙げられる。好ましいイソモノオレフィンにはイソブチレンが含まれる。好ましいp-アルキルスチレンにはp-メチルスチレンが含まれる。好適なイソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのコポリマーとしては、数平均分子量(M_n)が約25000以上、好ましくは約30000以上、より好ましくは約100000以上のコポリマーが挙げられる。また、かかるコポリマーは、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比である M_w/M_n が約6未満、好ましくは約4未満、より好ましくは約2.5未満、最も好ましくは約2未満であることが望ましい。ある特定重合条件下におけるかかる特定モノマーの重合によってイソモノオレフィンとp-アルキルスチレンの臭素化コポリマーを得ることで、直接反応生成物(即ち、重合されたままの状態のもの)を含んでいて組成分布の驚くほど均質・均一なコポリマーが製造でき

イソオレフィン単位は本質的にランダムに分布しているものと思われる。

本発明の実施に際して有用なハロゲン含有コポリマーは、実質的に均質な組成分布を有しており、次式で表されるp-アルキルスチレンを含んでなる。



ただし、上記式中、R及びR'は、水素、アルキル(好ましくは炭素原子数1~5のもの)、第一ハロアルキル、第二ハロアルキルからなる群から独立に選択される。

重合熱、モノマー及び触媒及び希釈剤の投入管、温度検知手段、並びに保持ドラム又は急冷タンクへの流出液オーバーフロー。反応器から空気と水分をバージし、乾燥した精製溶媒又は溶媒混合物を反応器に投入した後、モノマーと触媒を導入する。

ブチルゴムの重合に常用されている反応器は、概して、本発明の方法に使用するのに適した所望のp-アルキルスチレンコポリマーを製造するための重合反応に用いるのに適している。重合温度は約-35℃~約-100℃の範囲とすることができ、好ましくは約-40℃~約-80℃である。

コポリマーの製造プロセスは、使用希釈剤中でポリマ

るようになった。例えば、本明細書に開示されている重合方法及び臭素化方法を用いることによって、本発明の実施に適したコポリマーを製造することができる。かかるコポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定すると、狭い分子量分布を有していて組成分布が実質的に均質であること、即ち、全組成範囲にわたって組成が均一であることが実証される。かかるコポリマー生成物の約95重量%以上は組成物全体の平均p-アルキルスチレン含量の約10重量%以内、好ましくは約7重量%以内に収まるp-アルキルスチレン含量を有しており、好ましくはコポリマー生成物の約97重量%以上が組成物全体の平均p-アルキルスチレン含量の約10重量%以内、好ましくは約7重量%以内に収まるp-アルキルスチレン含量を有している。かかる実質的に均質な組成の均一性は特に組成間分布(intercompositional distribution)に関係する。従って、あるコポリマーについてどんな分子量成分を選んでも、それらに含まれるp-アルキルスチレンの割合もしくはp-アルキルスチレンとイソモノオレフィンの比は上記のように実質的に同一であると考えられる。

さらに、イソブチレンのようなイソオレフィンとのp-アルキルスチレンの相対的反応性はほぼ1に近いので、これらのコポリマーの組成間分布も実質的に均質であろう。換言すれば、これらのコポリマーは本質的にランダムコポリマーであり、ある特定のポリマー鎖に着目すれば、その連鎖全体にわたってp-アルキルスチレン単位と

ースラリーを生成させるという方式でも実施できし、均質溶液法として実施することもできる。ただし、スラリー法を用いるのが好ましい。スラリー法の場合、反応器内で低粘度混合物が生じ、スラリー濃度を40重量%ポリマーにまですることができ、また、本発明で特に好適なものとして各種のハロゲン化炭化水素溶媒、例えばメチレン、塩化物、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチル等が挙げられるが、塩化メチルが特に好ましい。

イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのコポリマーは、希釈剤とルイス酸触媒の存在する共重合条件下の重合反応器内でイソモノオレフィンとp-アルキルスチレンを混合することによって製造することができる。

希釈剤は単独でも混合物としても使用でき、その具体例として、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、トルエン、ヘプタン、イソオクタン等を挙げることができ、また、本発明で特に好適なものとして各種のハロゲン化炭化水素溶媒、例えばメチレン、塩化物、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチル等が挙げられるが、塩化メチルが特に好ましい。

コポリマー製造における重要な要件は重合反応器から不純物を除くこと、即ち、存在すれば触媒との錯体形成又はイソモノオレフィンもしくはp-アルキルスチレンとの共重合を起こしてひいては本発明の実施に有用なp-アルキルスチレンコポリマー生成物の製造の妨げとなるような不純物を除くことである。より詳細には、かかる不純物として、触媒毒、水分、並びに金属-アルキルスチレン等の他の共重合可能モノマーが挙げられる。これらの不純物は常に系から除いておくようにすべきである。

また、連鎖中に組込まれたp-メチルスチレン部分と反応又は置換した臭素1モルについて1モルのBBrが生成するので、BBrが望ましくない副反応に参与したりそのような副反応を触媒するのを防止するため、反応時又は少なくともポリマー回収時にBBrを中和又は除去することも望まれる。かかる中和又は除去は反応後に苛性アルカリ洗浄を行なうことによって達成でき、一般にはBBrに対しモル過剰の苛性アルカリを用いる。別法として、中和は、臭素化反応時に炭酸カルシウム粉末のような微粒子状の塩基（臭素と余り反応しないもの）を分散形で存在させて、BBrが生成されしだい吸収されるようにすることによっても達成できる。BBrの除去は不活性気体（例えばN₂）でストリップングすることによっても達成できるが、ストリップングは好ましくは高温で行なう。

臭素化・反応抑制・中和の済んだp-メチルスチレン/イソプレンコポリマーは常法によって回収し、最終仕上げすればよいが、この際、非常に望ましくかつ用途の広い機能性樹脂とコポリマーが得られるように適当な安定剤を加える。

要するに、本発明で有用なコポリマーを製造するためのハロゲン化は、イソプレン-p-メチルスチレンコポリマーを、p-アルカン（ヘキサン、ヘプタン等）溶液中で、臭素を用い、AIBNやVAZ052（登録商標：2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルペンタンニトリル））等のビスアゾ系開始剤を用いて、約55～80℃で約4.5～約30分間臭素化し、

続いて苛性アルカリで反応抑制することによって達成するのが好ましい。回収したポリマーは塩基性水溶液による洗浄と水/イソプロパノールによる洗浄で洗浄し、回収し、安定化し、乾燥する。

本発明のタイヤインナーライナー用組成物は、C₄～C₇イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマーの他に、カーボンブラック、可塑剤油及び加硫剤も含む。所望により、組成物はC₄～C₇イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマーの他にある種のゴムからなるゴム成分を含んでいてもよい。

本発明の組成物に適したイソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマー以外の任意ゴム成分は、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、エチレンとプロピレンと非共役ジエンとのターポリマー（EPDM）及びこれらの混合物からなる群から選択されるゴムである。追加の任意ゴム成分はこれらの好適なゴムの油展ゴムであってもよい。

さらに、本発明のタイヤインナーライナー用組成物は所望により、カーボンブラック以外の充填剤、ゴム配合剤及びこれらの混合物からなる群から選択される成分を含んでいてもよい。カーボンブラックの起源は問わない。好適なカーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーンズブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等が挙げられる。充填剤及び

/又は添加剤はゴムに一般的に利用される通常の充填剤及び/又は添加剤であれば如何なるものでもよい。

好適な可塑剤油としては、パラフィン系石油、ナフテン系石油又は芳香族系石油等の炭化水素可塑剤油が挙げられる。好ましい可塑剤油はパラフィン系石油である。好適な炭化水素可塑剤油としては以下の一般的特性を有する油が含まれる。

性質	好適値	最小値	最大値
API' 比重, 60°F	15～30	10	35
引火点（°F）	330～450	300	700
（開放式）			
流動点（°F）	-30～+30	-35	60
SSU, 100°F	100～7000	50	20000

所望により用いることのできる他の充填剤は、非補強充填剤、補強充填剤、有機充填剤及び無機充填剤又はこれらの混合物である。

カーボンブラック以外の好適な充填剤には、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、タルク、二酸化チタン及びこれらの混合物が含まれる。好適なゴム配合剤には、酸化防止剤、安定剤、ゴム加工助剤、顔料及びこれらの混合物が含まれる。ゴム加工助剤はパラフィン系プロセス油、ナフテン系プロセス油又は芳香族系プロセス油等の油でよい。好適な酸化防止剤には、ヒンダードフェノール、アミノフェノール、ヒドロキノン、ある種のアミン縮合生成物等が含まれる。好ましい添加剤は脂肪酸、低分

子量ポリエチレン、ワックス及びこれらの混合物である。好ましい脂肪酸はステアリン酸である。ステアリン酸とその他の脂肪酸の混合物を使用してもよい。

本発明のタイヤのインナーライナー用組成物は加硫剤も含んでいる。

好適な加硫剤には、過酸化物系加硫剤、元素硫黄系加硫剤、含硫黄化合物系加硫剤及び非硫黄系加硫剤が含まれる。例えば、加硫剤は酸化亜鉛であってもよい。所望により、ジチオカルバメート類、チウラム類、チオウレア類及びこれらの混合物のような加硫促進剤を用いてよいし、例えばリサージ、2-メルカプトイミダゾリン及びジフェニルグアニジン、並びに2-メルカプトベンゾイミダゾール及びN,N'-フェニレン-ビスマレイミドのような酸化亜鉛を要しない加硫剤も使用できる。例えば、ジクミルベルオキシド、ベンゾイルベルオキシド、*s,s'*-ビス（*tert*-ブチルベルオキシシ）ジイソプロピルベンゼン等の有機過酸化物を加硫剤として用いてもよい。促進助剤も使用してもよい。

好ましい加硫系は、酸化亜鉛、硫黄及び2,2'-ベンゾチアジルスルフィド（MBTS）促進剤を含んでなる。

本発明のタイヤインナーライナー用組成物はC₄～C₇イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマーを約40～約70重量%、好ましくは約45～約65重量%、カーボンブラックを約20～約45重量%、好ましくは約25～約40重量%、可塑剤油を0より多く約25重量%

表1

構成成分	組成物		
	A	B	C
共重合体Z	100		
共重合体Y		100	
共重合体X			100
カーボンブラック N-660	60	60	60
FLEXON 876 ⁽¹⁾	15	15	15
ステアリン酸	1	1	1
ZnO	2	2	3
硫黄	1	1	0.5
MBTS ⁽²⁾	2	2	1.5
式量	181	181	181
比重	1.11	1.11	1.11
混合サイクル	一般的混合サイクル		
0.0分: 重合体, カーボンブラック,			
投入量 1.600g			
1.5分: オイル, ステアリン酸			
1パスか2パス 2パス			
3.0分: クリーニング			
ダンブ温度で 140℃/ミルに加硫剤添加			
3.5分: 140℃でダンブ			

(1) Flexon 876(登録商標)はExxon Chemical Co.社製のバラフィン系油である。

(2) MBTSは2,2'-ベンゾチアジリジルスルフィドである。

表2

構成成分	組成物		
	A	B	C
共重合体Z	100		
共重合体Y		100	
共重合体X			100
カーボンブラック N-660	60	60	60
Flexon 876	15	15	15
ステアリン酸	1	1	1
ZnO	2	2	3
硫黄	1	1	0.5
MBTS	2	2	1.5
共重合体粘度			
ML ₁₊₂ 125℃	33.4	30.4	32.4
未加硫配合物の性質			
ムーニー粘度 100℃			
ML ₁₊₂	45.1	42.8	46.1
ムーニースコーチ 135℃			
MS t3 (分)	10.61	13.66	14.74
MS t5 (分)	11.65	14.86	16.33
MS t10 (分)	12.70	16.02	17.95
ODR (Monsanto) 160℃			
ODR-ML (lb·in)	6.81	6.01	7.69
ODR-MB (lb·in)	35.12	36.01	27.03
ODR-Ts2 (分)	2.93	3.65	3.39
ODR-T'50 (分)	4.26	5.32	5.58
ODR-Tc'90 (分)	16.96	14.29	12.48

表3

構成成分	組成物		
	A	B	C
共重合体Z	100		
共重合体Y		100	
共重合体X			100
カーボンブラック N-660	60	60	60
FLEXON 876	15	15	15
ステアリン酸	1	1	1
ZnO	2	2	3
硫黄	1	1	0.5
MBTS	2	2	1.5
加硫配合物, 初期特性			
プレス加硫 160℃	19分	16分	14分
ショアかたさA	46	48	42
100%モジュラス (MPa)	1.42	1.78	1.04
300%モジュラス (MPa)	5.64	6.61	4.16
引張り強さ (MPa)	10.75	10.94	9.67
破断点伸び (%)	650	585	680
モンサント耐屈曲性			
140%伸び, カム24			
最小 (キロサイクル)	25.48	7.62	54.33
最大 (キロサイクル)	258.21	97.64	279.04
平均 (キロサイクル)	128.70	25.34	165.75
プレス加硫 160℃	29分	24分	19分
剥離接着 (自己)	36/36	37/37	30/30
kN/m 最小値	11.37	11.18	13.21
kN/m 最大値	24.57	23.48	36.07
破壊のタイプ	生地	生地	生地

表3 (続き)

構成成分	組成物		
	A	B	C
プレス加硫 160℃	29分	24分	19分
剥離接着 ⁽¹⁾	36/32	37/32	30/32
kN/m	1.16	2.36	5.33
破壊のタイプ	界面	界面	界面
プレス加硫 160℃	29分	24分	19分
剥離接着 ⁽²⁾	36/33	37/33	30/33
kN/m	3.52	5.12	8.38
破壊のタイプ	界面	界面	界面
プレス加硫 160℃	29分	24分	19分
剥離接着 ⁽³⁾	36/34	37/34	30/34
kN/m	5.59	6.71	11.17
破壊のタイプ	界面	界面	界面

脚注:

- (1) 25/75天然ゴム/ブタジエンゴムをベースとするチェーファーマ配合物への接着。
 (2) 50/50天然ゴム/スチレン-ブタジエンゴムをベースとするカーカス配合物への接着。
 (3) 100%天然ゴムをベースとするカーカス配合物への接着。

平成5年 1月 8日

要 約

タイヤのインナーライナーの製造に適した組成物が供される。この組成物は、 $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのコポリマー、カーボンブラック及び可塑剤油を含んでなる。この組成物から製造されたインナーライナーを含む加硫タイヤも供される。

特許庁長官 殿

- 1 国際出願番号
PCT/US91/04896
- 2 発明の名称
タイヤインナーライナー用組成物
- 3 特許出願人
住 所 アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07036、
リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900
名 称 エクソン・ケミカル・パテント・インク
- 4 代 理 人
住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
相互永田町ビルディング8階
電話 3581-9371
氏 名 (7101) 弁理士 山 崎 行 造
同 所
氏 名 (7603) 弁理士 木 村 博
同 所
氏 名 (9766) 弁理士 日 野 修 男
- 5 補正書の提出年月日
1992年 6月29日
- 6 添付書類の目録
(1) 補正書の写し(翻訳文)

この補正は、明細書及び請求の範囲の全体を対象とする。

1通

タイヤインナーライナー用組成物発明の背景1. 発明の分野

本発明は、タイヤ、特に自動車タイヤのインナーライナー用組成物に関する。

2. 情報開示に関する説明

ブチルゴム及びハロゲン化ブチルゴムをゴムタイヤのインナーライナーの製造に用いることは公知である。例えば、米国特許第2,943,664号を参照されたい。

空気に対して不透過性のタイヤインナーライナーが多数市販されているものの、接着強さを保ったまま耐熱老化性等のインナーライナーの諸性質を改良することが未だに望まれている。

今回、 $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンとのある種のハロゲン含有コポリマーを含んでなる組成物から製造したタイヤインナーライナーが通気性の低さを保ったまま改良された諸性質を有すること、例えば耐熱老化性、特に耐老化屈曲性、引張り強さ及び破断点伸び等に優れていることを発見した。

発明の概要

本発明においては、(a) $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマー、(b)カーボンブラック、(c)可塑剤油及び(d)加硫剤を含んでなるタイヤインナーライナー用組成物が供される。

本発明においては、インナーライナーを含んでなる加硫タイヤにして、当該インナーライナーの少なくとも一部分が(a) $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマー、(b)カーボンブラック及び(c)可塑剤油を含んでなる組成物から作られている加硫タイヤも供される。

発明の詳細な説明

本発明のタイヤインナーライナー用組成物は、 $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマー、カーボンブラック、可塑剤油及び加硫剤を含んでなるが、かかる加硫剤は加硫促進剤の入ったものでもよいし入っていないものでもよい。この組成物は、所望により、カーボンブラック以外の充填剤やゴム配合剤を含んでいてもよい。

本発明のタイヤインナーライナー用組成物の一成分として用いるのに好適な $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマーは0.5重量%以上のp-アルキルスチレン部分を含んでなる。弾性コポリマー生成物については、p-アルキルスチレン部分はコポリマー重量の約0.5重量%〜約20重量%の範囲にあり、好ましくは約5〜約20重量%、より好ましくは約2〜約20重量%である。上記コポリマーのハロゲン含量は0より大で約7.5重量%以下の範囲にある。ハロゲンは臭素でも塩素でもこれらの混合物でもよい。好ましくは、ハロゲンは臭素である。ハロゲンの大部分はp-アルキル基に化学的

好ましくは99.8重量%以上であるのが好ましい。

最も好ましいルイス触媒はエチルアルミニウムジクロライド並びに好ましくはエチルアルミニウムジクロライドとジエチルアルミニウムクロライドの混合物である。かかる触媒の使用量は製造すべきコポリマーに望まれる分子量及び分子量分布によって左右されるが、一般には、重合モノマーの全量を基準として約20ppm～1重量%の範囲内であり、好ましくは約0.001～0.2重量%である。

ポリマーのハロゲン化は、凝集相(例えば溶融相)又は溶液もしくは微細分散スラリー中で行なうことができる。塊状ハロゲン化は押出機その他の密閉式ミキサーで行なうことができ、これらは適度な混合が起きるように、しかもハロゲン及び腐食性反応副生物が取扱えるように適切に改造すればよい。かかる塊状ハロゲン化の詳細は米国特許第4,548,995号に開示されている。

溶液ハロゲン化に適した溶媒としては、低沸点炭化水素(C₄～C₇)及びハロゲン化炭化水素が挙げられる。高沸点のp-メチルスチレンを従来の蒸留法で除去するのは非現実的であり、しかも溶媒のハロゲン化を完全に防ぐことは至難であることから、溶液ハロゲン化法又はスラリーハロゲン化法を採用する場合には、希釈剤のハロゲン化が起らないように希釈剤及びハロゲン化条件を選択すること、並びに残留p-メチルスチレンを許容水準まで減少させておくことが非常に重要である。

p-メチルスチレン/イソブチレンコポリマーのハロゲ

よいし使用しなくてもよい)に臭素原子を生成させることによって開始させることができる。ラジカル開始剤を使用してもよいが、ラジカル開始剤は臭素原子又は溶媒やポリマー(即ち、水素の引抜き反応を経て)と無差別に反応するものよりも臭素分子と優先的に反応するものがよい。上述の増感剤は、それ自身が低エネルギー光子を吸収して解離し、その結果、臭素の解離を引起するような光化学的増感剤であるようなもので、ヨウ素等の物質が挙げられる。従って、好適反応条件下で半減期が約0.5～2500分、より好ましくは約10～300分であるような開始剤を使用するのが好ましい。開始剤の使用量は、コポリマーの重量を基準として、一般に0.02～1重量%の範囲であり、好ましくは約0.02～0.3重量%である。好ましい開始剤は、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビス(2,4-ジメチルバレロ)ニトリル、アゾビス(2-メチルブチロ)ニトリル等のビスアゾ系化合物である。その他のラジカル開始剤も使用できるが、水素引抜き性に比較的乏しいラジカル開始剤で、コポリマーや溶媒と反応してアルキルラジカルを生成するものよりもむしろ臭素分子と選択的に反応して臭素原子を生成するものを使用するのが好ましい。さもないと、最終的なコポリマーの分子量が減少し、架橋等の望ましくない副反応が促進され易くなる。p-メチルスチレンとイソブチレンのコポリマーのラジカル臭素化反応は非常に選択的であり、ほぼ所望のベンジル官能基のみが生ずる。起こり得る唯一の

ン化では、環の炭素をハロゲン化することも可能であるが、その生成物はかなり不活性であり重要性に乏しい。しかし、ポリマーの過度の分解、架橋その他の望ましくない副反応を生じることなく、高収率でしかも実質的な条件下で、ハロゲンの所望の官能基をp-メチルスチレン/イソブチレンコポリマーに導入することができる。

本発明の実施に有用なコポリマー類に組込まれたp-メチルスチレン部分のラジカル臭素化は置換が殆どp-メチル基上でのみ起こるように特異性を高めることができ、所望の臭化ベンジル官能基を生じさせることができる。臭素化反応の高い特異性は、イオン反応経路を促す諸因子(即ち、極性希釈剤、フリーデル-クラフト触媒等)を避ければ、広範な反応条件にわたって維持することができる。

このように、ペンタン、ヘキサン又はヘプタン等の炭化水素溶媒中の好適なp-メチルスチレン/イソブチレンコポリマー溶液は、光、熱又はラジカル開始剤をラジカルハロゲン化促進剤として用いて(条件による。即ち、用いる温度条件に関して適切な半減期を有する特定のラジカル開始剤を選ばなければならない。一般に高温の水素化温度で半減期の長いものが好ましい)、選択的に臭素化することができ、連鎖の分断及び/又は架橋を殆ど起こさずに、p-メチル基上での置換を介してほぼ所望の臭化ベンジル官能基のみを生じさせることができる。

この反応は、光化学的又は熱的(増感剤を使用しても

主要な副反応は二臭化誘導体を与えるようなp-メチル基上での二置換反応であるが、この反応にしても、連鎖中に組込まれたp-メチルスチレン部分の約60%以上が一置換されてしまうまでは起らない。従って、p-メチルスチレン含量の約60モル%までは、所望量の一臭化形の臭化ベンジル官能基を上記コポリマーに導入することができる。

停止反応による副反応を最小限に抑えつつ、長時間にわたって迅速なラジカル連鎖反応が起こり、各開始反応ごとに多数の臭化ベンジルが導入されるように、臭素化の間は停止反応を最小限に抑えるのが望ましい。従って、系の純度が重要であり、過度の再結合や架橋が起らないように定常状態におけるラジカル濃度を十分低く維持する必要がある。二次反応を伴うラジカル生成反応が(臭素不存在下で)引続いて起らないように、臭素が消費されしだい反応を抑制することも必要である。反応抑制(quenching)は、冷却、光源の遮光、稀奇性アルカリの添加、ラジカルトラップの添加又はこれらの組合わせによって達成し得る。

また、連鎖中に組込まれたp-メチルスチレン部分と反応又は置換した臭素1モルについて1モルのHBrが生成するので、HBrが望ましくない副反応に関与したりそのような副反応を触媒するのを防止するため、反応時又は少なくともポリマー回収時にHBrを中和又は除去することも望まれる。かかる中和又は除去は反応後に苛性アルカ

%, 好ましくは約1~3重量%の量で含んでいる。上記の割合はすべて組成物全体の重量を基準としたものである。

他の任意ゴム成分が存在する場合、組成物の合計ゴム含量が組成物全体の40~70重量%, 好ましくは45~65重量%の範囲内に収まるようにハロゲン含有コポリマーの重量%を調節する。組成物中に追加の任意ゴム成分が1種類以上存在するような具体的な態様においては、イソモノオレフィンとp-アルキルスチレンのハロゲン含有コポリマーが全ゴム含量(上記ハロゲン含有コポリマーと追加の任意ゴム成分との合計量)の約50重量%以上の量で存在するのが好ましい。

本発明のタイヤインナーライナー用組成物は通常の加硫法通り熱処理に付すことによって加硫し得る。一般に、加硫は約100℃~約250℃、好ましくは約150℃~約200℃の温度で、約1分~数時間行なう。

本発明のタイヤインナーライナー用組成物はタイヤのインナーライナーの製造、例えばトラック、バス、乗用車、オートバイ用のタイヤ等の自動車用タイヤのインナーライナーの製造に用いることができる。本発明の組成物は耐熱老化性が優れており、トラック用タイヤに使用してそのリトレッド性能(retreading capability)を向上させるのに特に適している。

好適なタイヤインナーライナー用組成物は、例えばニーダー混合、ロール混合、押し出し機混合、密閉式混合(例えばバンバリーミキサー等での)等の従来の混合技術

で製造できる。用いられる混合の順序と温度は、ゴム配合に関する当業者には周知であり、要は温度を余り上昇させずにポリマーマトリックス中に充填剤、活性剤及び加硫剤を分散させればよい。有用な混合方法は、バンバリーミキサーを用いて、その中にコポリマーゴムとカーボンブラックと可塑剤を加え、かかる組成物を各成分が十分に分散するように十分な時間又は所定温度まで混合する。別法では、上記ゴムとカーボンブラックの一部(例えば1/3又は2/3量)を短時間(例えば約1~3分間)混合した後、残余のカーボンブラックと油を混合する。高いローター速度で約5~10分間混合を継続すると、その間に混合成分の温度が約140℃に達する。冷却後にラバーミル又はバンバリーミキサーで上記成分の2度目の混合を行ない、その間に、加硫剤及び任意成分たる促進剤が比較的低い温度(例えば約80~約105℃)で全体的かつ均一に分散する。混合法に変更を加えることは当業者には容易であり、本発明は特定の混合法に限定されるものではない。混合は組成物のすべての成分を全体的かつ均一に分散させるために行なわれる。

上記インナーライナー用組成物は一般にカレンダーリング等でシートに成形される。かかるシートは次いでタイヤ成形ドラムで成形される未加硫タイヤ中間層(例えばカーカス層)に接するように配置する。タイヤはドラムを用いて、少なくとも外層、中間層及び内層(例えばインナーライナー)の3層から組立てるのが一般的である。

成形ドラムで未加硫タイヤを組立てた後、この未加硫タイヤを成形用の熱金型に入れて加硫温度まで加熱して多層体から一体となった加硫タイヤを製造する。

成形タイヤの加硫は、一般に、当業者に周知の条件下で熱プレス中で行なわれる。

加硫時間は成形すべきタイヤの厚さ並びに加硫剤の濃度と種類並びにハロゲン化コポリマーのハロゲン含量によって影響されるが、加硫パラメーターは例えば当業者に周知の研究用試験装置であるモンサント(Monsanto)社のオシレーティングディスクキュアーレオメーター(Oscillating Disc Cure Rheometer, 略してODE, これは米国試験材料学会の規格ASTM D 2084に詳細に記載されている)を利用した幾つかの実験から容易に得ることができる。

以下の実施例で本発明を例示する。特記しない限り、ここに記載された「部」及び「%」は重量を基準としたものである。

実施例

タイヤインナーライナー用配合物中での、本発明の組成物と臭化ブチルゴム系組成物との比較実験を行なった。これらの実験結果を、表1、表2、表3及び表4にまとめた。これらの表において、組成物A及び組成物Bは本発明の組成物である。組成物Cは本発明の組成物ではない。

共重合体Zは、1.9重量%の臭素と5重量%のp-メチルスチレン部分を含有する臭化イソプレン-p-メチルスチ

レン共重合体であった。

共重合体Yは、1.9重量%の臭素と10重量%のp-メチルスチレン部分を含有する臭化イソプレン-p-メチルスチレン共重合体であった。

共重合体Xは、2重量%の臭素を含有するEXXON社の臭化ブチルゴム等級2222であった。組成物A~Cは研究用密閉式ミキサーを用いて配合した。採用した混合サイクルを表1に示す。採用した試験方法を表5に示す。

表4

構成成分	組成物		
	A	B	C
共重合体Z	100		
共重合体Y		100	
共重合体X			100
カーボンブラック N-660	60	60	60
PLEXION 876	15	15	15
ステアリン酸	1	1	1
ZnO	2	2	3
硫黄	1	1	0.5
MBTS	2	2	1.5
150℃で3日後の老化特性			
プレス加硫 160℃	19分	16分	14分
ショアかたさA	55	57	49
100%モジュラス (MPa)	2.00	2.27	1.86
300%モジュラス (MPa)	7.04	7.50	5.79
引張り強さ (MPa)	10.85	11.15	6.66
破断点伸び (%)	545	520	380
モンサント耐屈曲性			
140%伸び、カム24			
最小 (キロサイクル)	22.31	8.71	15.79
最大 (キロサイクル)	130.74	35.34	244.37
平均 (キロサイクル)	76.31	17.44	120.21
150℃で7日後の老化特性			
プレス加硫 160℃	19分	16分	14分
ショアかたさA	56	58	50
100%モジュラス (MPa)	1.94	2.48	1.96
300%モジュラス (MPa)	6.89	7.78	
引張り強さ (MPa)	10.92	10.80	5.02
破断点伸び (%)	570	485	280

表4(続き)

構成成分	組成物		
	A	B	C
150℃で7日後の老化特性(繰返し)			
プレス加硫 160℃	19分	16分	14分
ショアかたさA	58	60	47
100%モジュラス (MPa)	2.56	3.16	1.70
300%モジュラス (MPa)	9.51	10.44	5.10
引張り強さ (MPa)	11.72	11.19	5.23
破断点伸び (%)	400	335	310
モンサント耐屈曲性			
140%伸び、カム24			
最小 (キロサイクル)	15.59	8.56	1.69
最大 (キロサイクル)	80.69	26.97	2.48
平均 (キロサイクル)	54.48	11.48	2.24
150℃で14日後の老化特性			
プレス加硫 160℃	19分	16分	14分
ショアかたさA	60	64	44
100%モジュラス (MPa)	2.7	3.7	1.5
300%モジュラス (MPa)	9.9	--	--
引張り強さ (MPa)	10.9	10.8	3.6
破断点伸び (%)	340	290	275

表5

性質	試験
ムーニー粘度	ASTM D1646
ムーニー・スコッチ	ASTM D4818
オシレーティングディスク (ODR - Monsanto 社製)	ASTM D2084
プレス加硫	ASTM D2240/D412
破断点伸び	ASTM D412

表1、表2、表3及び表4に示すデータから、本発明の組成物(組成物A及びB)は比較組成物Cに比して優れた耐熱老化性を示すこと、特に耐老化屈曲性、引張り強さ及び破断点伸びが優れていること、並びに比較組成物Cに匹敵する良好な加硫特性及び加硫初期性質を示すことが分かる。

国際調査報告

US 9104896
SA 50144

This document lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EPO file on. The European Patent Office is in no way liable for their particularity which are merely given for the purpose of information. 12/12/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0344021	29-11-89	AU-B- 612845 AU-A- 3521989 JP-A- 2150408	18-07-91 30-11-89 08-06-90
EP-A-0323569	12-07-89	US-A- 4779657 AU-A- 2577888 JP-A- 1190740	25-10-88 06-07-89 31-07-89
DE-A-3630535	12-03-87	JP-A- 62062849 US-A- 4725649	19-03-87 16-02-88

EPO/INPAT/INT

For more details, consult this source: your Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ³

識別記号

庁内整理番号

C 08 K 3/04
C 08 L 23/20
25/16LDD
LEK7107-4 J
9166-4 J

⑦発明者

フスコ、ジェイムス・ビンセン
トアメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07701、レッド・バン
ク、ノースオーバー・プレイス 5

Family list

14 family members for: JP5508435T

Derived from 12 applications

Back to JP5508435T

- 1 TIRE INNERLINER COMPOSITION
Publication info: BR9106657 A - 1993-06-08
- 2 Tire Innerliner Composition
Publication info: CA2086837 A1 - 1992-01-19
CA2086837 C - 1997-11-25
- 3 No title available
Publication info: DE69124695D D1 - 1997-03-27
- 4 TIRE INNERLINER COMPOSITION
Publication info: DE69124695T T2 - 1997-05-28
- 5 TIRE INNERLINER COMPOSITION.
Publication info: EP0539513 A1 - 1993-05-05
EP0539513 B1 - 1997-02-12
- 6 TIRE INNERLINER COMPOSITION
Publication info: ES2097814T T3 - 1997-04-16
- 7 TIRE INNERLINER COMPOSITION
Publication info: JP2715185B2 B2 - 1998-02-18
- 8 TIRE INNERLINER COMPOSITION
Publication info: JP5508435T T - 1993-11-25
- 9 TIRE INNERLINER COMPOSITION
Publication info: MX9100218 A1 - 1992-02-28
- 10 Tire innerliner composition
Publication info: US5333662 A - 1994-08-02
- 11 Tire innerliner composition
Publication info: US5386864 A - 1995-02-07
- 12 TIRE INNERLINER COMPOSITION
Publication info: WO9201575 A1 - 1992-02-06

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



US005333662A

United States Patent [19]

Costemalle et al.

[11] Patent Number: **5,333,662**[45] Date of Patent: **Aug. 2, 1994**[54] **TIRE INNERLINER COMPOSITION**[75] Inventors: **Bernard J. Costemalle, St. Genese, Belgium; James V. Fusco, Red Bank, N.J.**[73] Assignee: **Exxon Chemical Patents Inc., Linden, N.J.**[21] Appl. No.: **917,556**[22] Filed: **Jul. 21, 1992****Related U.S. Application Data**

[63] Continuation of Ser. No. 840,675, Feb. 21, 1992, abandoned, which is a continuation of Ser. No. 554,747, Jul. 18, 1990, abandoned.

[51] Int. Cl.⁵ **B60C 5/02; C08L 27/00; C08F 210/10**[52] U.S. Cl. **152/510; 524/569; 524/574**[58] Field of Search **152/510; 524/569, 574**[56] **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**2,943,664 7/1960 Baldwin et al. 152/359
4,548,995 10/1985 Kowalski et al. 525/354

4,779,657 10/1988 Cheung et al. 152/510

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

89305395.9 5/1989 European Pat. Off. C08F 210/08

OTHER PUBLICATIONS

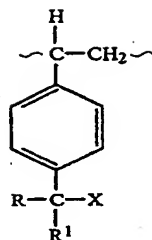
"Elastomers, Synthetic (Butyl Rubber)", Science and Technology of Rubber, Academic Press, Inc., p. 470.

"Tire Manufacture and Engineering", F. J. Kovac, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed. vol. 8 pp. 569-573.

Primary Examiner—Joseph L. Schofer*Assistant Examiner*—Peter D. Mulcahy*Attorney, Agent, or Firm*—M. L. Gibbons; J. E. Schneider; M. B. Kurtzman[57] **ABSTRACT**

A composition suitable for use in producing a tire innerliner is provided. The composition comprises a halogen-containing copolymer of a C₄ to C₇ isomonoolefin and a paraalkylstyrene; carbon black, and a plasticizer oil. A vulcanized tire comprising an innerliner made from the composition is also provided.

13 Claims, No. Drawings



in which R and R' are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl preferably having from 1 to 5 carbon atoms, primary haloalkyl, secondary haloalkyl preferably having from 1 to 5 carbon atoms, and mixtures thereof and X is selected from the group consisting of bromine, chlorine and mixtures thereof, such as those disclosed in European patent application 8930595.9 filed May 26, 1989, (Publication No. 0344021 published Nov. 29, 1989).

Various methods may be used to produce the copolymers of isomonoolefin and para-alkylstyrene, as described in said European publication. Preferably, the polymerization is carried out continuously in a typical continuous polymerization process using a baffled tank-type reactor fitted with an efficient agitation means, such as a turbo mixer or propeller, and draft tube, external cooling jacket and internal cooling coils or other means of removing the heat of polymerization, inlet pipes for monomers, catalysts and diluents, temperature sensing means and an effluent overflow to a holding drum or quench tank. The reactor is purged of air and moisture and charged with dry, purified solvent or a mixture of solvent prior to introducing monomers and catalysts.

Reactors which are typically used in butyl rubber polymerization are generally suitable for use in a polymerization reaction to produce the desired paraalkylstyrene copolymers suitable for use in the process of the present invention. The polymerization temperature may range from about minus 35° C. to about minus 100° C., preferably from about minus 40° to about minus 80° C.

The processes for producing the copolymers can be carried out in the form of a slurry of polymer formed in the diluents employed, or as a homogeneous solution process. The use of a slurry process is, however, preferred, since in that case, lower viscosity mixtures are produced in the reactor and slurry concentration of up to 40 wt. percent of polymer are possible.

The copolymers of isomonoolefins and para-alkylstyrene may be produced by admixing the isomonoolefin and the para-alkylstyrene in a copolymerization reactor under copolymerization conditions in the presence of a diluent and a Lewis acid catalyst.

Typical examples of the diluents which may be used alone or in a mixture include propane, butane, pentane, cyclopentane, hexane, toluene, heptane, isooctane, etc., and various halohydrocarbon solvents which are particularly advantageous herein, including methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, methyl chloride, with methyl chloride being particularly preferred.

An important element in producing the copolymer is the exclusion of impurities from the polymerization reactor, namely, impurities which, if present, will result in complexing with the catalyst or copolymerization with the isomonoolefins or the paraalkylstyrene, which in turn will prevent one from producing the para-alkylstyrene copolymer product useful in the practice of the

present invention. Most particularly, these impurities include the catalyst poisoning material, moisture and other copolymerizable monomers, such as, for example, metal-alkylstyrenes and the like. These impurities should be kept out of the system.

In producing the suitable copolymers, it is preferred that the para-alkylstyrene be at least 95.0 wt. percent pure, preferably 97.5 wt. percent pure, most preferably 99.5 wt. percent pure and that the isomonoolefin be at least 99.5 wt. percent pure, preferably at least 99.8 wt. percent pure and that the diluents employed be at least 99 wt. percent pure, and preferably at least 99.8 wt. percent pure.

The most preferred Lewis acid catalysts are ethyl aluminum dichloride and preferably mixtures of ethyl aluminum dichloride with diethyl aluminum chloride. The amount of such catalysts employed will depend on the desired molecular weight and the desired molecular weight distribution of the copolymer being produced, but will generally range from about 20 ppm to 1 wt. percent and preferably from about 0.001 to 0.2 wt. percent, based upon the total amount of monomer to be polymerized.

Halogenation of the polymer can be carried out in the bulk phase (e.g., melt phase) or either in solution or in a finely dispersed slurry. Bulk halogenation can be effected in an extruder, or other internal mixer, suitably modified to provide adequate mixing and for handling the halogen and corrosive byproducts of the reaction. The details of such bulk halogenation processes are set forth in U.S. Pat. No. 4,548,995.

Suitable solvents for solution halogenation include the low boiling hydrocarbons (C₄ to C₇) and halogenated hydrocarbons. Since the high boiling point paramethylstyrene makes its removal by conventional distillation impractical, and since it is difficult to avoid completely solvent halogenation, it is very important where solution or slurry halogenation is to be used that the diluent and halogenation conditions be chosen to avoid diluent halogenation, and that residual para-methylstyrene has been reduced to an acceptable level.

With halogenation of para-methylstyrene/isobutylene copolymers, it is possible to halogenate the ring carbons, but the products are rather inert and of little interest. However, it is possible to introduce halogen desired functionality into the paramethylstyrene/isobutylene copolymers hereof in high yields and under practical conditions without obtaining excessive polymer breakdown, cross-linking or other undesirable side reactions.

It should be noted that radical bromination of the enchaind para-methyl styryl moiety in the useful copolymers for the practice of this invention can be made highly specific with almost exclusive substitution occurring on the para-methyl group, to yield the desired benzylic bromine functionality. The high specificity of the bromination reaction can thus be maintained over a broad range of reaction conditions, provided, however, that factors which would promote the ionic reaction route are avoided (i.e., polar diluents, Friedel-Crafts catalysts, etc.).

Thus, solutions of the suitable paramethylstyrene/isobutylene copolymers in hydrocarbon solvents such as pentane, hexane or heptane can be selectively brominated using light, heat, or selected radical initiators (according to conditions, i.e., a particular radical initiator must be selected which has an appropriate

-continued

Property	Preferred	Minimum	Maximum
SSU at 100° F. (38° C.)	100-7,000	50	20,000

The optional other filler may be a non-reinforcing filler, a reinforcing filler, an organic filler, and an inorganic filler, or mixtures thereof.

Suitable fillers, other than carbon black, include calcium carbonate, clay, silica, talc, titanium dioxide and mixtures thereof. Suitable rubber compounding additives include antioxidants, stabilizers, rubber processing aids, pigments and mixtures thereof. The rubber processing aids may be an oil such as paraffinic, naphthenic, or aromatic processing oils. Suitable antioxidants include hindered phenols, amino phenols, hydroquinones, certain amine condensation products and the like. The preferred additives are fatty acids, low molecular weight polyethylene, waxes and mixtures thereof. A preferred fatty acid is stearic acid. Mixtures of other fatty acids can be used with the stearic acid.

The tire innerliner composition of the present invention also comprises a curing agent.

Suitable curing agents include peroxide cures, elemental sulfur cures, sulfur-containing compound cures, and non-sulfur cures. For example, the curing agent may be zinc oxide. Optionally, curing agent accelerators may be used such as dithiocarbamates, thiurams, thioureas, and mixtures thereof; zinc oxide-free cures may also be used such as, for example, litharge, 2-mercaptoimidazole, and diphenyl guanidine; 2-mercaptobenzimidazole, and N,N'-phenylene-bismaleimide. Organic peroxide may be used as curing agents, such as, for example, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, A, A'-Bis(tertiary butyl peroxy) diisopropyl benzene, and the like. Accelerator activators may also be used.

A preferred curing system comprises zinc oxide, sulfur and 2,2'-benzothiazyl disulfide (MBTS) accelerator.

The tire innerliner composition of the present invention may comprise the halogen-containing copolymer of a C₄ to C₇ isomonoolefin and a para-alkylstyrene in an amount ranging from about 40 to about 70, preferably from about 45 to about 65 weight percent, the carbon black in an amount ranging from about 20 to about 45, preferably from about 25 to about 40 weight percent; the plasticizer oil in an amount ranging from above zero to about 25, preferably from about 5 to about 20 weight percent; the total amount of other fillers and additives in an amount ranging from above zero to about 50, preferably from above zero to about 20 weight percent; and the curing agent in an amount ranging from about 1 to 6, preferably from about 1 to 3 weight percent, all said percentages being based on the weight of the total composition.

If other optional rubbers are present, the weight percent of the halogen-containing copolymer is adjusted in such a way that the total rubber content of the composition may fall within the range of 40 to 70 weight percent, preferably 45 to 65 weight percent of the total composition. In the embodiment in which one or more optional additional rubbers are present in the composition, it is preferred that the halogen-containing copolymer of an isomonoolefin and para-alkylstyrene be present in an amount of at least about 50 weight percent of the total rubber content, that is, of said halogen-containing copolymer plus the optional additional rubbers.

The tire innerliner composition of the present invention may be vulcanized by subjecting it to heat according to any conventional vulcanization process. Typically, the vulcanization is conducted at a temperature ranging from about 100° C. to about 250° C., preferably from about 150° C. to about 200° C., for a time period ranging from about 1 minute to several hours.

The tire innerliner composition of the present invention may be used in producing innerliners for tires, for example, motor vehicle tires such as truck tires, bus tires, passenger automobile, motorcycle tires, and the like. The improved heat aging resistance of the present composition makes it particularly suited for use in truck tires to increase the retreading capability of the tire.

Suitable tire innerliner compositions may be prepared by using conventional mixing techniques including, e.g., kneading, roller milling, extruder mixing, internal mixing (such as with a Banbury® mixer), etc. The sequence of mixing and temperatures employed are well known to the skilled rubber compounder, the objective being the dispersion of fillers, activators and curatives in the polymer matrix without excessive heat buildup. A useful mixing procedure utilizes a Banbury mixer in which the copolymer rubber, carbon black and plasticizer are added and the composition mixed for the desired time or to a particular temperature to achieve adequate dispersion of the ingredients. Alternatively, the rubber and a portion of the carbon black (e.g., one-third to two-thirds) is mixed for a short time (e.g., about 1 to 3 minutes) followed by the remainder of the carbon black and oil. Mixing is continued for about 5 to 10 minutes at high rotor speed during which time the mixed components reach a temperature of about 140° C. Following cooling, the components are mixed in a second step on a rubber mill or in a Banbury mixer during which the curing agent and optional accelerators, are thoroughly and uniformly dispersed at relatively low temperature, e.g., about 80 to about 105° C. Variations in mixing will be readily apparent to those skilled in the art and the present invention is not limited to any specific mixing procedure. The mixing is performed to disperse all components of the composition thoroughly and uniformly.

The innerliner composition is formed, typically, into a sheet, such as by calendering. The sheet may then be placed adjacent to an intermediate layer (e.g., carcass layer) of an uncured tire which is being formed on a tire building drum. Tires are generally built on a drum from at least three layers, namely, an outer layer, an intermediate layer, and an inner layer (e.g., innerliner). After the uncured tire has been built on a building drum, the uncured tire may be placed in a heated mold to shape it and heat it to vulcanization temperatures and, thereby, to produce a cured unitary tire from the multi-layers.

Vulcanization of a molded tire, typically, is carried out in heated presses under conditions well known to those skilled in the art.

Curing time will be affected by the thickness of the tire to be molded and the concentration and type of curing agent as well as the halogen content of the halogenated copolymer. However, the vulcanization parameters can readily be established with a few experiments utilizing e.g., a laboratory characterization device well known in the art, the Monsanto Oscillating Disc Cure Rheometer (ODR, described in detail in American Society for Testing and Materials, Standard ASTM D 2084).

TABLE IV-continued

Ingredients	COMPOSITION			
	A	B	C	
PRESS CURE 160° C.	19'	16'	14'	5
Hardness Shore A	55	57	49	
Modulus 100% Mpa	2.00	2.27	1.86	
Modulus 300% Mpa	7.04	7.50	5.79	
Tensile strength Mpa	10.85	11.15	6.66	
Elongation at Break %	545	520	380	10
MONSANTO FLEX RESISTANCE				
140% ext, cam 24				
min, keycycles	22.31	8.71	15.79	
max, keycycles	130.74	35.34	244.37	
avg, keycycles	76.31	17.44	120.21	15
AGED PROPERTIES 7 DAYS at 150° C.				
PRESS CURE 160° C.	19'	16'	14'	
Hardness Shore A	56	58	50	
Modulus 100% Mpa	1.94	2.48	1.96	
Modulus 300% Mpa	6.89	7.78	5.79	20
Tensile Strength MPa	10.92	10.80	5.02	
Elongation at Break	570	485	280	
AGED PROPERTIES 7 DAYS at 150° C. (Repeated)				
PRESS CURE 160° C.	19'	16'	14'	
Hardness Shore A	58	60	47	25
Modulus 100% Mpa	2.5	3.16	1.70	
Modulus 300% Mpa	9.51	10.44	5.10	
Tensile Strength Mpa	11.72	11.19	5.23	
Elongation at Break %	400	335	310	
Monsanto Flex Resistance				30
140% ext, cam 24				
min, keycycles	15.59	8.56	1.69	
max, keycycles	80.69	26.97	2.48	
avg, keycycles	54.48	11.48	2.24	
AGED PROPERTIES 14 DAYS at 150° C.				35
PRESS CURE 160° C.	19'	16'	14'	
Hardness Shore A	60	64	44	
Modulu 100% Mpa	2.7	3.7	1.5	
Modulus 300% Mpa	9.9	—	—	
Tensile Strength Mpa	10.9	10.8	3.6	
Elongation at break, %	340	290	275	

TABLE V

Property	Test
Mooney Viscosity	ASTM D1646
Mooney Scorch	ASTM D4818
Oscillating Disc Rheometer (ODR - Monsanto)	ASTM D2084
Press Cure	ASTM D2240/D412
Elongation at break	ASTM D412

As can be seen from the data in Tables I, II, III, and IV, the compositions in accordance with the present invention, that is, Composition A and B had improved heat aging properties relative to comparative composition C, particularly for aged flex resistance, tensile strength, and elongation at break, and similar good cure properties and cured original properties as comparative Composition C.

What is claimed is:

1. A tire innerliner prepared from a composition comprising:

(a) about 40 to about 70 weight percent of a halogen-containing random copolymer of a C₄ to C₇ isomonoolefin and a para-alkylstyrene, said paraalkylstyrene comprising about 0.5 to about 20 weight percent of said copolymer, said halogen selected from the group consisting of chlorine, bromine and mixtures thereof;

(b) about 20 to about 45 weight percent of carbon black;

(c) about 0 to about 25 weight percent plasticizer oil; and

(d) about 1 to about 6 weight percent of a curing agent.

2. The vulcanized tire innerliner of claim 1.

3. The tire innerliner of claim 1 additionally comprising a component selected from the group consisting of a) a filler other than carbon black, b) a rubber compounding additive selected from the group consisting of antioxidants, stabilizers, pigments and mixtures thereof, and mixtures of a) and b).

4. The tire innerliner of claim 1, wherein said copolymer comprises from above 0 to 7.5 percent of halogen.

5. The tire innerliner of claim 1, wherein said halogen comprises bromine, and wherein said bromine is chemically bound to said para-alkylstyrene.

6. The tire innerliner of claim 1, wherein said isomonoolefin is isobutylene and said para-alkylstyrene is para-methylstyrene.

7. The tire innerliner of claim 1 wherein said oil plasticizer is a paraffinic oil.

8. The tire innerliner of claim 3, wherein said component is a filler and wherein said filler is selected from the group consisting of clay, silica, calcium carbonate, titanium dioxide and mixtures thereof.

9. The tire innerliner of claim 3, wherein said component is a rubber compounding additive and wherein said rubber compounding additive is selected from the group consisting of antioxidants, stabilizers, pigments, and mixtures thereof.

10. The tire innerliner of claim 1 wherein said curing agent comprises zinc oxide.

11. The tire innerliner of claim 1, additionally comprising a curing agent accelerator.

12. The tire innerliner of claim 11, wherein said accelerator comprises, 2, 2'-benzothiazyl disulfide and wherein said curing agent comprises zinc oxide and sulfur.

13. The tire innerliner of claim 1, additionally comprising a rubber component selected from the groups consisting of natural rubber, styrene-butadiene rubber, polybutadiene rubber, a terpolymer of ethylene, propylene and a nonconjugated diene, and mixtures thereof.

* * * * *



US005386864A

United States Patent [19]

Costemalle et al.

[11] Patent Number: 5,386,864
[45] Date of Patent: Feb. 7, 1995

- [54] TIRE INNERLINER COMPOSITION
- [75] Inventors: Bernard J. Costemalle, St. Genese, Belgium; James V. Fusco, Red Bank, N.J.
- [73] Assignee: Exxon Chemical Patents Inc., Linden, N.J.
- [21] Appl. No.: 233,176
- [22] Filed: Apr. 26, 1994

Related U.S. Application Data

- [60] Division of Ser. No. 917,556, Jul. 21, 1992, Pat. No. 5,333,662, which is a continuation of Ser. No. 840,675, Feb. 21, 1992, abandoned, which is a continuation of Ser. No. 554,747, Jul. 18, 1990, abandoned.
- [51] Int. Cl.⁶ B60C 5/02; C08L 27/00; C08F 210/10
- [52] U.S. Cl. 152/510; 524/569; 524/574
- [58] Field of Search 152/510; 524/569, 574

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,779,657 10/1988 Cheung et al. 152/510

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

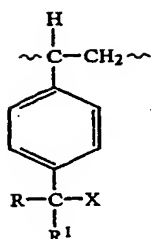
344021 11/1989 European Pat. Off. 526/347.1

Primary Examiner—Peter D. Mulcahy
Attorney, Agent, or Firm—Myron B. Kurtzman; J. E. Schneider; M. L. Gibbons

[57] ABSTRACT

A composition suitable for use in producing a tire innerliner is provided. The composition comprises a halogen-containing copolymer of a C₄ to C₇ isomonoolefin and a para-alkylstyrene; carbon black, and a plasticizer oil. A vulcanized tire comprising an innerliner made from the composition is also provided.

12 Claims, No Drawings



in which R and R¹ are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl preferably having from 1 to 5 carbon atoms, primary haloalkyl, secondary haloalkyl preferably having from 1 to 5 carbon atoms, and mixtures thereof and x is selected from the group consisting of bromine, chlorine and mixtures thereof, such as those disclosed in European patent application 8930595.9 filed May 26, 1989, (Publication No. 0344021 published Nov. 29, 1989).

Various methods may be used to produce the copolymers of isomonoolefin and para-alkylstyrene, as described in said European publication. Preferably, the polymerization is carried out continuously in a typical continuous polymerization process using a baffled tank-type reactor fitted with an efficient agitation means, such as a turbo mixer or propeller, and draft tube, external cooling jacket and internal cooling coils or other means of removing the heat of polymerization, inlet pipes for monomers, catalysts and diluents, temperature sensing means and an effluent overflow to a holding drum or quench tank. The reactor is purged of air and moisture and charged with dry, purified solvent or a mixture of solvent prior to introducing monomers and catalysts.

Reactors which are typically used in butyl rubber polymerization are generally suitable for use in a polymerization reaction to produce the desired para-alkylstyrene copolymers suitable for use in the process of the present invention. The polymerization temperature may range from about minus 35° C. to about minus 100° C., preferably from about minus 40° to about minus 80° C.

The processes for producing the copolymers can be carried out in the form of a slurry of polymer formed in the diluents employed, or as a homogeneous solution process. The use of a slurry process is, however, preferred, since in that case, lower viscosity mixtures are produced in the reactor and slurry concentration of up to 40 wt. percent of polymer are possible.

The copolymers of isomonoolefins and para-alkylstyrene may be produced by admixing the isomonoolefin and the para-alkylstyrene in a copolymerization reactor under copolymerization conditions in the presence of a diluent and a Lewis acid catalyst.

Typical examples of the diluents which may be used alone or in a mixture include propane, butane, pentane, cyclopentane, hexane, toluene, heptane, isooctane, etc., and various haloalkane solvents which are particularly advantageous herein, including methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, methyl chloride, with methyl chloride being particularly preferred.

An important element in producing the copolymer is the exclusion of impurities from the polymerization reactor, namely, impurities which, if present, will result in complexing with the catalyst or copolymerization with the isomonoolefins or the para-alkylstyrene, which in turn will prevent one from producing the para-alkylstyrene copolymer product useful in the practice of the

present invention. Most particularly, these impurities include the catalyst poisoning material, moisture and other copolymerizable monomers, such as, for example, metal-alkylstyrenes and the like. These impurities should be kept out of the system.

In producing the suitable copolymers, it is preferred that the para-alkylstyrene be at least 95.0 wt. percent pure, preferably 97.5 wt. percent pure, most preferably 99.5 wt. percent pure and that the isomonoolefin be at least 99.5 wt. percent pure, preferably at least 99.8 wt. percent pure and that the diluents employed be at least 99 wt. percent pure, and preferably at least 99.8 wt. percent pure.

The most preferred Lewis acid catalysts are ethyl aluminum dichloride and preferably mixtures of ethyl aluminum dichloride with diethyl aluminum chloride. The amount of such catalysts employed will depend on the desired molecular weight and the desired molecular weight distribution of the copolymer being produced, but will generally range from about 20 ppm to 1 wt. percent and preferably from about 0.001 to 0.2 wt. percent, based upon the total amount of monomer to be polymerized.

Halogenation of the polymer can be carried out in the bulk phase (e.g., melt phase) or either in solution or in a finely dispersed slurry. Bulk halogenation can be effected in an extruder, or other internal mixer, suitably modified to provide adequate mixing and for handling the halogen and corrosive by-products of the reaction. The details of such bulk halogenation processes are set forth in U.S. Pat. No. 4,548,995.

Suitable solvents for solution halogenation include the low boiling hydrocarbons (C₄ to C₇) and halogenated hydrocarbons. Since the high boiling point para-methylstyrene makes its removal by conventional distillation impractical, and since it is difficult to avoid completely solvent halogenation, it is very important where solution or slurry halogenation is to be used that the diluent and halogenation conditions be chosen to avoid diluent halogenation, and that residual para-methylstyrene has been reduced to an acceptable level.

With halogenation of para-methylstyrene/isobutylene copolymers, it is possible to halogenate the ring carbons, but the products are rather inert and of little interest. However, it is possible to introduce halogen desired functionality into the paramethylstyrene/isobutylene copolymers hereof in high yields and under practical conditions without obtaining excessive polymer breakdown, cross-linking or other undesirable side reactions.

It should be noted that radical bromination of the enchaind para-methyl styryl moiety in the useful copolymers for the practice of this invention can be made highly specific with almost exclusive substitution occurring on the para-methyl group, to yield the desired benzylic bromine functionality. The high specificity of the bromination reaction can thus be maintained over a broad range of reaction conditions, provided, however, that factors which would promote the ionic reaction route are avoided (i.e., polar diluents, Friedel-Crafts catalysts, etc.).

Thus, solutions of the suitable para-methylstyrene/isobutylene copolymers in hydrocarbon solvents such as pentane, hexane or heptane can be selectively brominated using light, heat, or selected radical initiators (according to conditions, i.e., a particular radical initiator must be selected which has an appropriate

-continued

Property	Preferred	Minimum	Maximum
SSU at 100° F. (38° C.)	100-7,000	50	20,000

The optional other filler may be a non-reinforcing filler, a reinforcing filler, an organic filler, and an inorganic filler, or mixtures thereof.

Suitable fillers, other than carbon black, include calcium carbonate, clay, silica, talc, titanium dioxide and mixtures thereof. Suitable rubber compounding additives include antioxidants, stabilizers, rubber processing aids, pigments and mixtures thereof. The rubber processing aids may be an oil such as paraffinic, naphthenic, or aromatic processing oils. Suitable antioxidants include hindered phenols, amino phenols, hydroquinones, certain amine condensation products and the like. The preferred additives are fatty acids, low molecular weight polyethylene, waxes and mixtures thereof. A preferred fatty acid is stearic acid. Mixtures of other fatty acids can be used with the stearic acid.

The tire innerliner composition of the present invention also comprises a curing agent.

Suitable curing agents include peroxide cures, elemental sulfur cures, sulfur-containing compound cures, and non-sulfur cures. For example, the curing agent may be zinc oxide. Optionally, curing agent accelerators may be used such as dithiocarbamates, thiurams, thioureas, and mixtures thereof; zinc oxide-free cures may also be used such as, for example, litharge, 2-mercaptoimidazoline, and diphenyl guanidine; 2-mercaptobenzimidazole, and N,N'-phenylene-bismaleimide. Organic peroxide may be used as curing agents, such as, for example, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, \dot{A}, \dot{A}' -Bis(tertiary butyl peroxy) diisopropyl benzene, and the like. Accelerator activators may also be used.

A preferred curing system comprises zinc oxide, sulfur and 2,2'-benzothiazyl disulfide (MBTS) accelerator.

The tire innerliner composition of the present invention may comprise the halogen-containing copolymer of a C₄ to C₇ isomonoolefin and a para-alkylstyrene in an amount ranging from about 40 to about 70, preferably from about 45 to about 65 weight percent, the carbon black in an amount ranging from about 20 to about 45, preferably from about 25 to about 40 weight percent; the plasticizer oil in an amount ranging from above zero to about 25, preferably from about 5 to about 20 weight percent; the total amount of other fillers and additives in an amount ranging from above zero to about 50, preferably from above zero to about 20 weight percent; and the curing agent in an amount ranging from about 1 to 6, preferably from about 1 to 3 weight percent, all said percentages being based on the weight of the total composition.

If other optional rubbers are present, the weight percent of the halogen-containing copolymer is adjusted in such a way that the total rubber content of the composition may fall within the range of 40 to 70 weight percent, preferably 45 to 65 weight percent of the total composition. In the embodiment in which one or more optional additional rubbers are present in the composition, it is preferred that the halogen-containing copolymer of an isomonoolefin and para-alkylstyrene be present in an amount of at least about 50 weight percent of the total rubber content, that is, of said halogen-containing copolymer plus the optional additional rubbers.

The tire innerliner composition of the present invention may be vulcanized by subjecting it to heat according to any conventional vulcanization process. Typically, the vulcanization is conducted at a temperature ranging from about 100° C. to about 250° C., preferably from about 150° C. to about 200° C., for a time period ranging from about 1 minute to several hours.

The tire innerliner composition of the present invention may be used in producing innerliners for tires, for example, motor vehicle tires such as truck tires, bus tires, passenger automobile, motorcycle tires, and the like. The improved heat aging resistance of the present composition makes it particularly suited for use in truck tires to increase the retreading capability of the tire.

Suitable tire innerliner compositions may be prepared by using conventional mixing techniques including, e.g., kneading, roller milling, extruder mixing, internal mixing (such as with a Banbury® mixer), etc. The sequence of mixing and temperatures employed are well known to the skilled rubber compounder, the objective being the dispersion of fillers, activators and curatives in the polymer matrix without excessive heat buildup. A useful mixing procedure utilizes a Banbury mixer in which the copolymer rubber, carbon black and plasticizer are added and the composition mixed for the desired time or to a particular temperature to achieve adequate dispersion of the ingredients. Alternatively, the rubber and a portion of the carbon black (e.g., one-third to two-thirds) is mixed for a short time (e.g., about 1 to 3 minutes) followed by the remainder of the carbon black and oil. Mixing is continued for about 5 to 10 minutes at high rotor speed during which time the mixed components reach a temperature of about 140° C. Following cooling, the components are mixed in a second step on a rubber mill or in a Banbury mixer during which the curing agent and optional accelerators, are thoroughly and uniformly dispersed at relatively low temperature, e.g., about 80° to about 105° C. Variations in mixing will be readily apparent to those skilled in the art and the present invention is not limited to any specific mixing procedure. The mixing is performed to disperse all components of the composition thoroughly and uniformly.

The innerliner composition is formed, typically, into a sheet, such as by calendering. The sheet may then be placed adjacent to an intermediate layer (e.g., carcass layer) of an uncured tire which is being formed on a tire building drum. Tires are generally built on a drum from at least three layers, namely, an outer layer, an intermediate layer, and an inner layer (e.g., innerliner). After the uncured tire has been built on a building drum, the uncured tire may be placed in a heated mold to shape it and heat it to vulcanization temperatures and, thereby, to produce a cured unitary tire from the multi-layers.

Vulcanization of a molded tire, typically, is carried out in heated presses under conditions well known to those skilled in the art.

Curing time will be affected by the thickness of the tire to be molded and the concentration and type of curing agent as well as the halogen content of the halogenated copolymer. However, the vulcanization parameters can readily be established with a few experiments utilizing e.g., a laboratory characterization device well known in the art, the Monsanto Oscillating Disc Cure Rheometer (ODR, described in detail in American Society for Testing and Materials, Standard ASTM D 2084).

TABLE IV-continued

Ingredients	COMPOSITION		
	A	B	C
Hardness Shore A	55	57	49
Modulus 100% Mpa	2.00	2.27	1.86
Modulus 300% Mpa	7.04	7.50	5.79
Tensile strength Mpa	10.85	11.15	6.66
Elongation at Break %	545	520	380
MONSANTO FLEX RESISTANCE			
140% ext, cam 24			
min, keycycles	22.31	8.71	15.79
max, keycycles	130.74	35.34	244.37
avg, keycycles	76.31	17.44	120.21
AGED PROPERTIES 7 DAYS at 150° C.			
PRESS CURE 160° C.	19'	16'	14'
Hardness Shore A	56	58	50
Modulus 100% Mpa	1.94	2.48	1.96
Modulus 300% Mpa	6.89	7.78	
Tensile Strength Mpa	10.92	10.80	5.02
Elongation at Break %	570	485	280
AGED PROPERTIES 7 DAYS at 150° C. (Repeated)			
PRESS CURE 160° C.	19'	16'	14'
Hardness Shore A	58	60	47
Modulus 100% Mpa	2.56	3.16	1.70
Modulus 300% Mpa	9.51	10.44	5.10
Tensile Strength Mpa	11.72	11.19	5.23
Elongation at Break %	400	335	310
Monsanto Flex Resistance			
140% ext, cam 24			
min, keycycles	15.59	8.56	1.69
max, keycycles	80.69	26.97	2.48
avg, keycycles	54.48	11.48	2.24
AGED PROPERTIES 14 DAYS at 150° C.			
PRESS CURE 160° C.	19'	16'	14'
Hardness Shore A	60	64	44
Modulus 100% Mpa	2.7	3.7	1.5
Modulus 300% Mpa	9.9	—	—
Tensile Strength Mpa	10.9	10.8	3.6
Elongation at break, %	340	290	275

TABLE V

Property	Test
Mooney Viscosity	ASTM D1646
Mooney Scorch	ASTM D4818
Oscillating Disc Rheometer (ODR - Monsanto)	ASTM D2084
Press Cure	ASTM D2240/D412
Elongation at break	ASTM D412

As can be seen from the data in Tables I, II, III, and IV, the compositions in accordance with the present invention, that is, Composition A and B had improved heat aging properties relative to comparative composition C, particularly for aged flex resistance, tensile strength, and elongation at break, and similar good cure proper-

ties and cured original properties as comparative Composition C.

What is claimed is:

1. A vulcanized tire comprising an innerliner, at least a portion of said innerliner comprising a composition comprising: (a) about 40 to about 70 weight percent of a halogen-containing random copolymer of a C₄ to C₇ isomonoolefin and a para-alkylstyrene, said para-alkylstyrene comprising 0.5 to about 20 weight percent of said copolymer, (b) about 20 to about 45 weight percent carbon black; and (c) about zero to about 25 weight percent of a plasticizer oil.

2. The vulcanized tire of claim 1, wherein said composition additionally comprises a component selected from the group consisting of a filler other than carbon black, a rubber compounding additive and mixtures thereof.

3. The vulcanized tire of claim 1, wherein said plasticizer oil comprises a paraffinic oil.

4. The vulcanized tire of claim 1, wherein said copolymer comprises from above 0 to about 7.5 weight percent of said halogen.

5. The vulcanized tire of claim 1, wherein said halogen is selected from the group consisting of chlorine, bromine, and mixtures thereof.

6. The vulcanized tire of claim 1, wherein said halogen comprises bromine, and wherein said bromine is chemically bound to said para-alkylstyrene.

7. The vulcanized tire of claim 1, wherein said isomonoolefin is isobutylene and said para-alkylstyrene is para-methylstyrene.

8. The vulcanized tire of claim 2, wherein said component is a filler, and wherein said filler is selected from the group consisting of clay, silica, calcium carbonate, titanium dioxide, and mixtures thereof.

9. The vulcanized tire of claim 2, wherein said component is a rubber compounding additive and wherein said rubber compounding additive is selected from the group consisting of antioxidants, stabilizers, pigments, and mixtures thereof.

10. The vulcanized tire of claim 2, wherein said component is a rubber compounding additive and wherein said rubber compounding additive is stearic acid.

11. The vulcanized tire of claim 1, wherein said composition additional comprises a rubber component selected from the groups consisting of natural rubber, polybutadiene rubber, styrene-butadiene rubber, a terpolymer of ethylene, propylene, and a nonconjugated diene, and mixtures thereof.

12. The vulcanized tire of claim 1, wherein said tire is a motor vehicle tire.

* * * * *